

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 3 月 6 日 (06.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/019645 A1

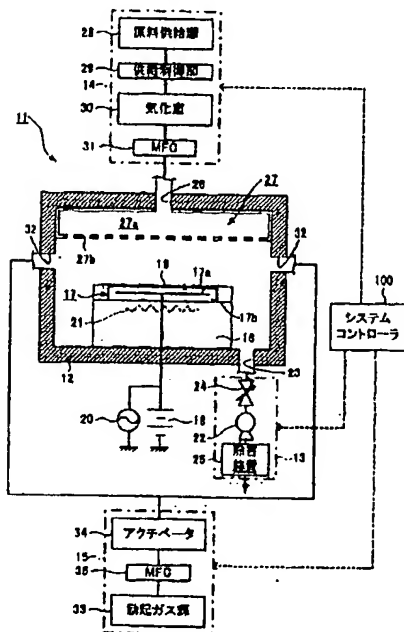
CA

- (51) 国際特許分類: H01L 21/316, 21/31 [JP/JP]; 〒107-8481 東京都 港区 赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/08819
- (22) 国際出願日: 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-261443 2001 年 8 月 30 日 (30.08.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三好 秀典 (MIYOSHI, Hidenori) [JP/JP]; 〒305-0053 茨城県 つくば市 小野川 1 6-1 つくば西-7 棟 3 階 産業技術総合研究所 ASET つくば事業所内 Ibaraki (JP). 杉浦 正仁 (SUGIURA, Masahito) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン エイ・ティー 株式会社内 Yamanashi (JP). 柏木 勇作 (KASHIWAGI, Yusaku) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢 6 5 0 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 香川 恵永 (KAGAWA, Yoshihisa) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県 韮崎市 穂坂町三ツ沢

[続葉有]

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR FORMING FILM

(54) 発明の名称: 成膜方法および成膜装置



(57) Abstract: A method for forming a film which comprises a step of introducing a gas to be treated comprising a compound having a cyclic structure in the molecule thereof into a chamber (12), and a step of exciting a gas for excitation, such as argon, by means of an activator (34) and then introducing the excited gas for excitation into the chamber (12), to indirectly excite the gas to be treated. The excited gas to be treated is deposited on a substrate (19) to be treated and forms a porous film having a cyclic structure in an increased content and thus exhibiting a reduced permittivity.

100... SYSTEM CONTROLLER  
25... DEVICE FOR REMOVING DELETERIOUS MATERIAL  
28... RAW MATERIAL SOURCE  
29... FEED CONTROL SECTION  
30... GASIFICATION CHAMBER  
33... EXCITATION GAS SOURCE  
34... ACTIVATOR

[続葉有]



650 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP).  
太田 与洋 (OHTA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨  
県 韮崎市 穂坂町三ツ沢 650 東京エレクトロン株  
式会社内 Yamanashi (JP).

(74) 代理人: 木村 満 (KIMURA, Mitsuru); 〒101-0054 東  
京都 千代田区 神田錦町二丁目 7 番地 協販ビル 2 階  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ,

TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特  
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

分子内に環状構造を有する化合物から構成される処理ガスをチャンバ (12) 内に  
導入する。一方で、アルゴン等の励起用ガスをアクチベータ (34) によって励起さ  
せてチャンバ (12) 内に導入し、処理ガスを励起させる。励起された処理ガスは、  
被処理基板 (19) 上に堆積し、環状構造を膜中に有する多孔質低誘電率膜を形成す  
る。

## 明細書

## 成膜方法および成膜装置

## 5 技術分野

本発明は、所定の誘電特性を有する膜を形成するための成膜方法および成膜装置に関する。

## 背景技術

10 近時、半導体装置の高速化、小型化の要請を背景として、半導体素子の多層化及び配線の微細化が進められている。例えば、 $0.15\mu\text{m}$ 以下の設計ルールに対しては、多層構造を有する配線の信号伝播速度が遅延し、所望の高速化が図れないという問題がある。この微細化に伴う配線遅延の増大を防ぐためには、誘電率の低い層間絶縁膜を用いることが有効である。

15 このような観点から、従来、種々の絶縁膜形成材料が検討されている。なかでも、膜中に原子レベルの空孔を形成することにより、材料固有の誘電率よりも低い誘電率を実現する、多孔質膜が注目されている。

多孔質低誘電率膜を形成する方法として、環状構造を有する原料を出発物質として絶縁膜を形成する方法が開発されている。環状構造は、その内部に本質的に  
20 空孔を有するため、環状構造を維持した状態で原料分子を多数結合させることにより、多孔質膜を形成することができる。このような方法は、例えば、A. Grill et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 565 (107), 1999に開示されている。

上記方法において、環状構造を有する原料は、例えば、ホットフィラメントにより、あるいは、平行平板型のプラズマとして直接励起され、膜形成反応を進行  
25 させる。

例えば、環状シロキサン分子を原料として用いる場合には、環状部分を構成するシリコン原子の側鎖部分を活性化させることにより、例えば、メチル基の炭素-水素結合を解離させることにより、互いに結合させる。メチル基の炭素-水素結合は、シリコン-炭素またはシリコン-酸素結合よりも解離エネルギーが低い

ため、環状構造の分解に優先して解離する。よって、環状構造を維持した状態での膜形成が可能となる。

しかし、上記のように、平行平板型のプラズマとして直接励起した場合には、原料に付与される励起エネルギーが比較的大きい。このため、原料の励起の際に  
5、所望の活性サイトだけでなく、必要な環状構造が破壊されやすく、従って、形成される膜中の環状構造が減少する。環状構造が少ないほど、膜の空孔度は低く、所望の低さの誘電率が得られない。

このように、従来の、環状構造を有する出発原料を直接励起して膜形成を行う方法には、励起の際に環状構造が失われやすく、このため、所望の低さの誘電率  
10 が得られにくい、という問題があった。

#### 発明の開示

上記事情を鑑みて、本発明は、誘電率の低い絶縁膜の形成が可能な、成膜方法および成膜装置を提供することを目的とする。

15 上記目的を達成するため、本発明の第1の観点にかかる成膜方法は、  
チャンバ内に被処理基板を配置する工程と、  
環状構造を有する物質を含む処理ガスを前記チャンバ内に導入する処理ガス導入工程と、

前記処理ガスを励起させるための励起用ガスを、励起状態で前記チャンバ内に  
20 導入する励起用ガス導入工程と、

を備える、ことを特徴とする。

前記励起用ガス導入工程では、前記励起用ガスのプラズマを導入してもよい。

さらに、前記被処理基板にバイアス電圧を印加する工程を備えてもよい。

上記目的を達成するため、本発明の第2の観点にかかる成膜装置は、

25 内部に被処理基板が配置されるチャンバと、  
環状構造を有する物質を含む処理ガスを前記チャンバ内に導入するための処理ガス導入部と、

前記処理ガスを励起させるための励起用ガスを、励起状態で前記チャンバに導入するための励起用ガス導入部と、

を備える、ことを特徴とする。

さらに、前記チャンバの外部に設けられ、前記励起用ガスのプラズマを生成するプラズマ生成部を備えてもよい。

さらに、前記被処理基板にバイアス電圧を印加するための電圧印加部を備えてもよい。

前記処理ガスは、環状構造として、少なくとも環状シロキサン構造、環状シラザン構造または有機環状構造のいずれか1つを含む物質から構成してもよい。

前記励起用ガスは、アルゴン、ネオン、キセノン、水素、窒素、酸素およびメタンの少なくともいずれか1つを含んで構成してもよい。

10

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施の形態に係る成膜装置の構成を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

15 以下、本発明の実施の形態に係る成膜方法および製造装置について、図面を参照して説明する。

本実施の形態では、環状シリコン化合物から構成される出発物質を用いて、半導体基板等の被処理基板の上に、多孔質シリコン絶縁膜を形成する場合を例として説明する。

20 図1に、本実施の形態に係る成膜装置11の構成を示す。

図1に示すように、本実施の形態の成膜装置11は、チャンバ12と、排気部13と、処理ガス供給部14と、励起ガス供給部15と、システムコントローラ100と、を備える。

チャンバ12は、略円筒状に形成され、内部表面がアルマイト処理されたアルミニウム等から構成されている。

チャンバ12の略中央には、その底部から起立するように、略円筒状のステージ16が設けられている。

ステージ16の上部には、静電チャック17が配置されている。静電チャック17は、例えば、タングステン等の電極板17aが、酸化アルミニウム等の誘電

体 17b で被覆されて構成されている。

誘電体 17b 内部の電極板 17a は、直流電源 18 に接続され、所定電圧の直流電圧が印加される。被処理基板 19 は、静電チャック 17 上に載置される。電極板 17a に印加された電圧に応じて誘電体 17b の表面には電荷が発生し、一方で、誘電体 17b 上の被処理基板 19 の裏面にはこれと反対極性の電荷が発生する。これにより、誘電体 17b と被処理基板 19 との間に静電気力（クーロン力）が形成され、被処理基板 19 は誘電体 17b 上に吸着保持される。

電極板 17a は、また、高周波電源 20 に接続され、所定周波数（例えば、2 MHz）の高周波電圧が印加される。電極板 17a には、所定のバイアス電圧、例えば、 $-3.00\text{ V} \sim -2.0\text{ V}$  程度の電圧が印加される。ここで、バイアス電圧は、プロセス活性種を、効率的に被処理基板 19 に吸着させるため印加される。

ステージ 16 の内部には、抵抗体等からなるヒータ 21 が埋設されている。ヒータ 21 は、図示しないヒータ電源から電力の供給を受けて、ステージ 16 上の被処理基板 19 を所定温度に加熱する。

加熱温度は、被処理基板 19 の表面と、形成された膜と、の界面付近に生じる熱応力を抑制し、基板表面で生じる膜形成を促進するために必要な温度に設定される。加熱温度は、例えば、室温から  $400^{\circ}\text{C}$  の温度範囲に設定される。なお、温度は、使用する材料、膜厚等に応じて、適宜変更してよい。

ここで、加熱温度が高すぎる場合には、膜中の環状構造が分解し、加熱温度が低すぎる場合には、熱応力により半導体基板の表面付近に形成された膜にクラック等が発生するおそれがある。

排気部 13 は、真空ポンプ 22 を備え、チャンバ 12 内を所定の真空度まで減圧する。真空ポンプ 22 は、チャンバ 12 の底部に設けられた排気ポート 23 に、流量調節弁 24 を介して接続されている。流量調節弁 24 は、APC 等から構成され、その開度により、チャンバ 12 内の圧力を調節する。真空ポンプ 22 は、例えば、ロータリポンプ、油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ、分子ドラッグポンプ等から、所望の圧力範囲に応じて、いずれか一つを選択して、あるいはこれらを組み合わせて構成される。

また、真空ポンプ 22 は、除害装置 25 に接続されており、排気ガス中の有害

物質は無害化されて排出される。

チャンバ 12 の天井部には、天井を貫通する処理ガス供給ポート 26 が設けられている。処理ガス供給ポート 26 は後述する処理ガス供給部 14 に接続され、処理ガス供給ポート 26 を介して、チャンバ 12 内に処理ガスが供給される。

- 6 処理ガス供給ポート 26 は、チャンバ 12 の天井部に設置されたシャワーヘッド 27 に接続されている。シャワーヘッド 27 は、中空部 27 a と、多数のガス孔 27 b と、を備える。

中空部 27 a は、シャワーヘッド 27 の内部に設けられ、処理ガス供給ポート 26 から処理ガスの供給を受ける。ガス孔 27 b は、中空部 27 a と連通し、ス  
10 テージ 16 に向かうように設けられている。処理ガス供給ポート 26 から供給された処理ガスは、中空部 27 a において拡散され、多数のガス孔 27 b から被処理基板 19 に向かって噴出される。

処理ガス供給部 14 は、原料供給源 28 と、供給制御部 29 と、気化室 30 と、を備える。

- 15 原料供給源 28 は、環状構造を有するシリコン化合物から構成される出発原料を供給する。使用可能なシリコン化合物として、例えば、シロキサン化合物、シラザン化合物、シランに有機シクロ基が結合して構成されるシラン化合物等が挙げられる。

環状シロキサン化合物は、シロキサン骨格を構成するシリコンが、側鎖として  
20 メチル基やビニル基を有するものである。環状シロキサン化合物としては、例えば、ヘキサエチルシクロトリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリビニルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテ  
25 ラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが挙げられる。

環状シラザン化合物は、シラザン骨格を構成するシリコンが、側鎖としてメチル基やビニル基を有するものである。環状シラザン化合物としては、例えば、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 2, 3, 4, 5

、6-ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、  
1, 3, 5, 7-テトラエチル-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシ  
ラザン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロ  
テトラシラザン、1, 2, 3-トリエチル-2, 4, 6-トリメチルシクロトリ  
5 シラザン、1, 2, 3-トリビニル-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシラザ  
ンが挙げられる。

シラン化合物は、有機シクロ基の他に、メチル基、ビニル基等を側鎖として揺  
するものである。シラン化合物としては、例えば、(シクロヘキセニロキシ) ト  
リメチルシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ジメチルシラー11-ク  
10 ラウン-4、ジメチルシラー14-クラウン-5、ジメチルシラー17-クラウ  
ン-6、ジメチルシラー20-クラウン-7、1, 1-ジメチル-1-シラー2  
-オキサシクロヘキサン、フェネチルトリメトキシシランが挙げられる。

これ以外の環状シリコン化合物としては、例えば、3-フェニルヘプタメチル  
トリシロキサン、ジビニルシロキサンベンゾシクロブテン (DVS-BCB) が  
15 挙げられる。

メチル基の炭素-水素結合、あるいは、ビニル基の炭素-炭素二重結合は、環  
状構造を構成するシリコン-酸素結合、シリコン-窒素結合、シリコン-炭素結  
合と比べて、解離エネルギーが低い。このため、比較的低い励起エネルギーを付  
与することにより、環状構造の分解を低減して、メチル基、ビニル基等を励起さ  
20 せることができる。励起したメチル基、ビニル基等を介して、原料が互いに結合  
することにより、環状構造が多く維持された多孔質低誘電率膜が形成される。

後述するように、本実施の形態では、原料(処理ガス)は、励起ガスのプラズ  
マと接触することにより間接的に励起される。このため、上記材料からなる処理  
ガスを比較的低いエネルギーで励起して、環状構造含有率の高い多孔質膜の形成  
25 が可能である。

なお、形成される膜の空孔度は、原料の分子構造(特に、環状構造)により決  
定される。このため、原料を適当に選択することにより、所望の低誘電特性を有  
する絶縁膜を得ることができる。

供給制御部29は、原料供給源28からの原料物資の供給を制御する。上記し



た環状シリコン化合物は、通常、大気雰囲気中で液体あるいは固体である。供給制御部 29 は、原料が固体の場合、所定形式の定量フィーダ等が、原料が液体の場合、ギヤポンプ等が使用可能である。供給制御部 29 は、単位時間当たり所定量の原料を、後述する気化室 30 に供給する。

- 5 気化室 30 は、ヒータ、加熱ランプ等の加熱機構を備え、内部を加熱可能な容器から構成される。気化室 30 の内部は、原料供給部から供給された固体または液体の原料が気化する温度（沸点または昇華温度）以上の温度に加熱される。気化室 30 はマスフローコントローラ（MFC）31 を介して処理ガス供給ポート 26 に接続されている。気化室 30 において、原料（環状シリコン化合物）は気  
10 化され、MFC 31 によって所定の流量に制御されてチャンバ 12 内に供給される。

- チャンバ 12 の側壁には、励起ガス供給ポート 32 が設けられている。励起ガス供給ポート 32 は、例えば、チャンバ 12 の側壁に対向するように 2 つ設けられている。なお、励起ガス供給ポート 32 は、3 個以上設けてもよい。励起ガス  
15 供給ポート 32 は、それぞれ、後述する励起ガス供給部 15 に接続されている。

励起ガス供給部 15 は、励起ガス源 33 と、アクチベータ 34 と、を備える。

- 励起ガス源 33 は、チャンバ 12 内で、上記した出発物質ガスを励起（活性化）するための励起ガスを供給する。励起ガスとしては、使用する処理ガスに対して励起可能な物質であればよく、アルゴン（Ar）、ネオン（Ne）、キセノン  
20 （Xe）、水素（H<sub>2</sub>）、窒素（N<sub>2</sub>）、酸素（O<sub>2</sub>）、メタン（CH<sub>4</sub>）等から選択することができる。

- アクチベータ 34 は、励起ガス源 33 に MFC 35 を介して接続されている。アクチベータ 34 は、図示しないプラズマ発生機構を備え、その内部で、通過する励起ガスを活性化し、プラズマを発生させる。アクチベータ 34 が備えるプラ  
25 ズマ生成機構は、例えば、マグネトロン型、ECR 型、ICP 型、TCP 型、ヘリコン波型等のプラズマを生成する。

アクチベータ 34 の排気側は、励起ガス供給ポート 32 に接続され、生成した励起ガスプラズマは励起ガス供給ポート 32 を介してチャンバ 12 内に供給される。プラズマは、ラジカル、電離イオン等の高エネルギー活性種を含んで構成さ

れる。

成膜処理の際、チャンバ 12 内には処理ガスと、励起ガスプラズマと、が供給される。処理ガスである環状シリコン化合物は、励起ガスのプラズマに含まれるラジカル等の活性種によって励起され、以下で詳述するように、被処理基板 19

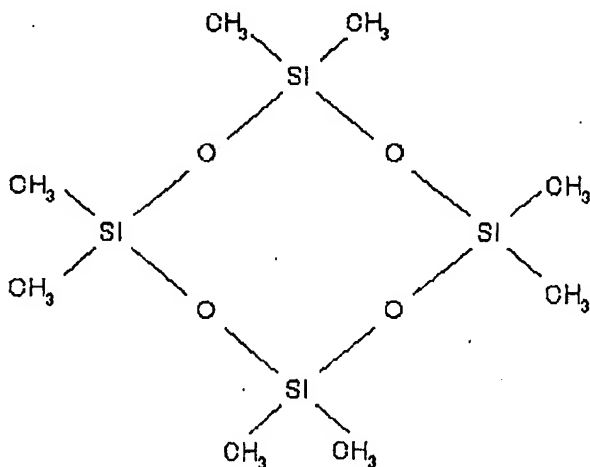
5 の表面において重合膜を形成する。

システムコントローラ 100 は、MPU (Micro Processing Unit)、メモリ等を備えるマイコン制御装置である。システムコントローラ 100 は、処理装置の動作を所定の処理シーケンスに従って制御するためのプログラムをメモリに記憶し、このプログラムにしたがって、処理装置の排気部 13、処理ガス供給部 14、

10 励起ガス供給部 15 等の各部分に制御信号を送信する。

次に、上記構成の成膜装置 11 の動作について説明する。なお、以下に示す例では、化学式 1 に示すオクタメチルシクロテトラシロキサンを出発原料として使用して、シリコン絶縁膜を形成する場合について説明する。また、励起ガスとして Ar を使用する場合について説明する。

15 (化学式 1)



まず、ステージ 16 上に被処理基板 19 が載置され、静電チャック 17 により固定される。その後、システムコントローラ 100 は、排気部 13 により、チャンバ 12 内を所定の圧力、例えば、1.3 Pa ~ 1.3 kPa (10 Torr ~ 10 Torr) 程度に調整する。

一方で、システムコントローラ100は、ヒータ21により、被処理基板19を所定温度、例えば、100℃程度に加熱し、被処理基板19にバイアス電圧を印加する。

次いで、システムコントローラ100は、処理ガス供給部14および励起ガス供給部15からチャンバ12内への処理ガスおよび励起ガスの供給を開始する。

各ガスは所定の流量でチャンバ12内に供給される。勿論、処理ガス供給源からは、オクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）のガスがチャンバ12内に供給される。

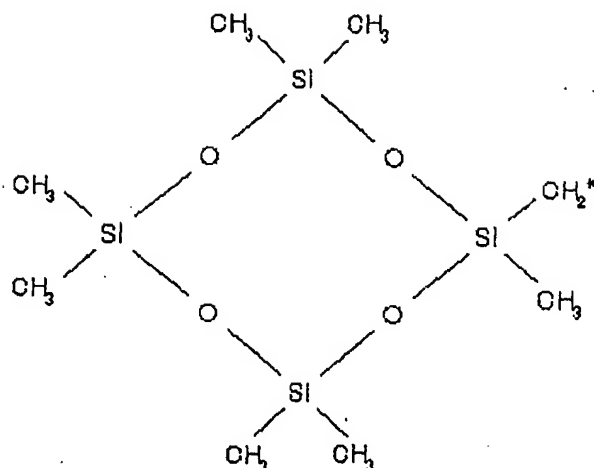
次いで、システムコントローラ100は、アクチベータ34をオンとする。これにより、チャンバ12内には、励起ガス、すなわち、Arのプラズマが供給される。生成したプラズマには、Arラジカル、Arイオン等の高エネルギー活性種が含まれる。

これらの活性種は、チャンバ12内で処理ガス（オクタメチルシクロテトラシロキサン）と混合され、処理ガス分子と衝突等して、これを活性化（励起）する。励起ガスプラズマとの接触により、チャンバ12内には処理ガスのラジカル、イオン等が生成する。

処理の間、電極板17aによって、被処理基板19には、所定のバイアス電圧、例えば、-100V程度が印加されており、生成した処理ガスのイオン等の活性種は被処理基板19の表面に吸着される。被処理基板19の表面に吸着され、かつ、加熱されることにより、以下に示すような、被処理基板19の表面における膜形成反応が進行する。

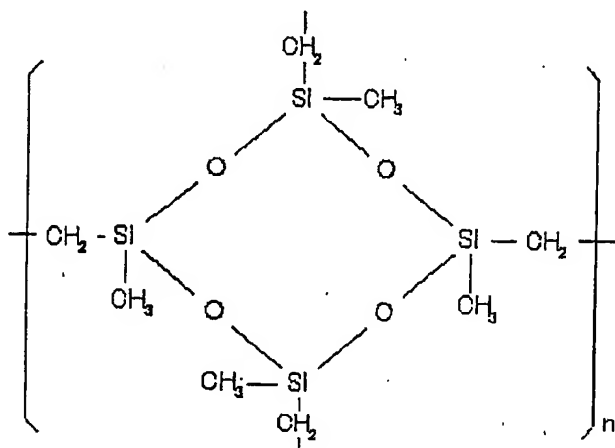
まず、Arラジカル等の活性種との接触により、オクタメチルシクロテトラシロキサン分子の最も結合解離エネルギーの低い結合が主として励起される。すなわち、分子の側鎖メチル基の炭素-水素結合が最も励起されやすく（解離しやすく）、例えば、下記化学式2に示すような、オクタメチルシクロテトラシロキサンのラジカルが生成する。他にも、メチル基に水素正イオンが結合した正イオン等が生成される。

(化学式 2)



生成したオクタメチルシクロテトラシロキサンの上記活性種は、パイ  
5 アス電圧により被処理基板 19 の表面に吸着される。吸着された活性種は、主に、その励起された側鎖部分において結合し、例えば、化学式 3 に示すような重合体を形成する。

(化学式 3)



側鎖同士が結合することにより、化学式 3 に示されるように、膜中に環状構造が保持された状態で膜が形成される。環状構造はその内部に空孔を有し、また、その立体障害の大きさにより、その周囲にも空孔を形成することから、形成され

る膜は空孔度の高い、多孔質低誘電率膜を構成する。

上記のように、環状シリコン化合物を励起させることにより、多孔質膜を形成することが可能である。ここで、処理ガスは、チャンバ12の外部で生成された励起用ガスのプラズマにより、「間接的に」励起される。

- 5 このため、処理ガスに付与される励起エネルギーは比較的低く、側鎖部分以外の励起は抑制される。すなわち、例えば、チャンバ12の内部で処理ガスのプラズマを生成して励起させる場合よりも、環状構造の分解、破壊は抑制され、形成される膜中にはより多くの環状構造が保持可能となる。よって、より誘電率の低い多孔質絶縁膜の形成が可能となる。
- 10 上記のように膜形成反応は進行し、被処理基板19の表面には所定厚さの膜が形成される。システムコントローラ100は、所望の膜厚、例えば、400nm (4000 Å) 程度を有する絶縁膜が形成される時間に成膜処理を終了する。システムコントローラ100は、アクチベータ34をオフとし、次いで、処理ガスのチャンバ12への供給を停止する。その後、所定時間、励起されていない励起
- 15 ガスでチャンバ12内をパージし、バイアス電圧の印加とヒータ21による加熱を停止する。最後に、被処理基板19がチャンバ12より搬出される。以上で、成膜工程は終了する。

以上説明したように、本実施の形態では、環状化合物から構成される処理ガスを、チャンバ12外部で励起した励起用ガスと接触混合させることにより、間接

20 的に励起させている。このように、処理ガスを間接的に励起させて、比較的低い励起エネルギーを用いて励起させることができる。

励起エネルギーが低いことから、環状構造の破壊を抑制しつつ膜形成反応を進行させることができる。これにより、膜中に環状構造が多く含まれる、いわゆる低誘電率多孔質膜を形成することが可能となる。

- 25 本発明は、上記実施の形態の説明に限定されず、その応用及び変形等は任意である。

上記実施の形態では、ステージ16にヒータ21を埋設し、被処理基板19を加熱させるものとした。しかし、加熱方法はこれに限られず、ホットウォール型、ランプ加熱型等のような加熱方法であってもよい。

上記実施の形態では、励起ガスはプラズマとして励起させるものとした。しかし、励起ガスの励起方法はこれに限られず、例えば、ホットフィラメント等で励起した励起ガスをチャンバ12内に導入するようにしてもよい。

上記実施の形態では、環状シロキサン化合物、環状シラザン化合物または環状有機基が結合したシラン化合物を用いて、少なくともシリコンと炭素とを含む膜(SiC、SiCN、SiOC等)を形成するものとした。しかし、用いる物質および膜種は上記例に限られない。

例えば、上記シラン系化合物と、フッ素系ガス(例えば、CF<sub>4</sub>、CClF<sub>3</sub>、SiF<sub>4</sub>等)と、を用い、酸素含有ガスのプラズマを用いて活性化することにより、環状構造を膜中に有するSiOF膜が形成される。さらに、本発明は、SiN、SiOCN、SiONまたはSiO<sub>x</sub>膜の成膜にも適用可能である。

#### 産業上の利用の可能性

本発明は、半導体装置等の電子デバイスの製造に有用である。

15 本発明は、2001年8月30日出願された日本国特願2001-261443号に基づき、その明細書、特許請求の範囲、図面および要約書を含む。上記出願における開示は、本明細書中にその全体が参照として含まれる。

## 請求の範囲

1. チャンバ（11）内に被処理基板（19）を配置する工程と、  
環状構造を有する物質を含む処理ガスを前記チャンバ（11）内に導入する処  
6 理ガス導入工程と、  
前記処理ガスを励起させるための励起用ガスを、励起状態で前記チャンバ（1  
1）内に導入する励起用ガス導入工程と、  
を備える、ことを特徴とする成膜方法。
2. 前記励起用ガス導入工程では、前記励起用ガスのプラズマを導入する、こと  
10 を特徴とする請求項1に記載の成膜方法。
3. さらに、前記被処理基板（19）にバイアス電圧を印加する工程を備える、  
ことを特徴とする請求項1に記載の成膜方法。
4. さらに、前記被処理基板（19）にバイアス電圧を印加する工程を備える、  
ことを特徴とする請求項2に記載の成膜方法。
- 15 5. 内部に被処理基板（19）が配置されるチャンバ（11）と、  
環状構造を有する物質を含む処理ガスを前記チャンバ（11）内に導入するた  
めの処理ガス導入部（26）と、  
前記処理ガスを励起させるための励起用ガスを、励起状態で前記チャンバ（1  
1）に導入するための励起用ガス導入部（32）と、  
20 を備える、ことを特徴とする成膜装置。
6. さらに、前記チャンバ（11）の外部に設けられ、前記励起用ガスのプラズ  
マを生成するプラズマ生成部（34）を備える、ことを特徴とする請求項5に記  
載の成膜装置。
7. さらに、前記被処理基板（19）にバイアス電圧を印加するための電圧印加  
25 部（20）を備える、ことを特徴とする請求項5に記載の成膜装置。
8. さらに、前記被処理基板（19）にバイアス電圧を印加するための電圧印加  
部（20）を備える、ことを特徴とする請求項6に記載の成膜装置。
9. 前記処理ガスは、環状構造として、少なくとも環状シロキサン構造、環状シ  
ラザン構造または有機環状構造のいずれか1つを含む物質から構成される、こと

を特徴とする請求項 5 に記載の成膜装置。

10. 前記処理ガスは、環状構造として、少なくとも環状シロキサン構造、環状シラザン構造または有機環状構造のいずれか 1 つを含む物質から構成される、ことを特徴とする請求項 6 に記載の成膜装置。

5 11. 前記処理ガスは、環状構造として、少なくとも環状シロキサン構造、環状シラザン構造または有機環状構造のいずれか 1 つを含む物質から構成される、ことを特徴とする請求項 7 に記載の成膜装置。

12. 前記処理ガスは、環状構造として、少なくとも環状シロキサン構造、環状シラザン構造または有機環状構造のいずれか 1 つを含む物質から構成される、こと

10 を特徴とする請求項 8 に記載の成膜装置。

13. 前記励起用ガスは、アルゴン、ネオン、キセノン、水素、窒素、酸素およびメタンの少なくともいずれか 1 つを含んで構成される、ことを特徴とする請求項 5 に記載の成膜装置。

14. 前記励起用ガスは、アルゴン、ネオン、キセノン、水素、窒素、酸素および

15 メタンの少なくともいずれか 1 つを含んで構成される、ことを特徴とする請求項 6 に記載の成膜装置。

15. 前記励起用ガスは、アルゴン、ネオン、キセノン、水素、窒素、酸素およびメタンの少なくともいずれか 1 つを含んで構成される、ことを特徴とする請求項 7 に記載の成膜装置。

20 16. 前記励起用ガスは、アルゴン、ネオン、キセノン、水素、窒素、酸素およびメタンの少なくともいずれか 1 つを含んで構成される、ことを特徴とする請求項 8 に記載の成膜装置。



1/1

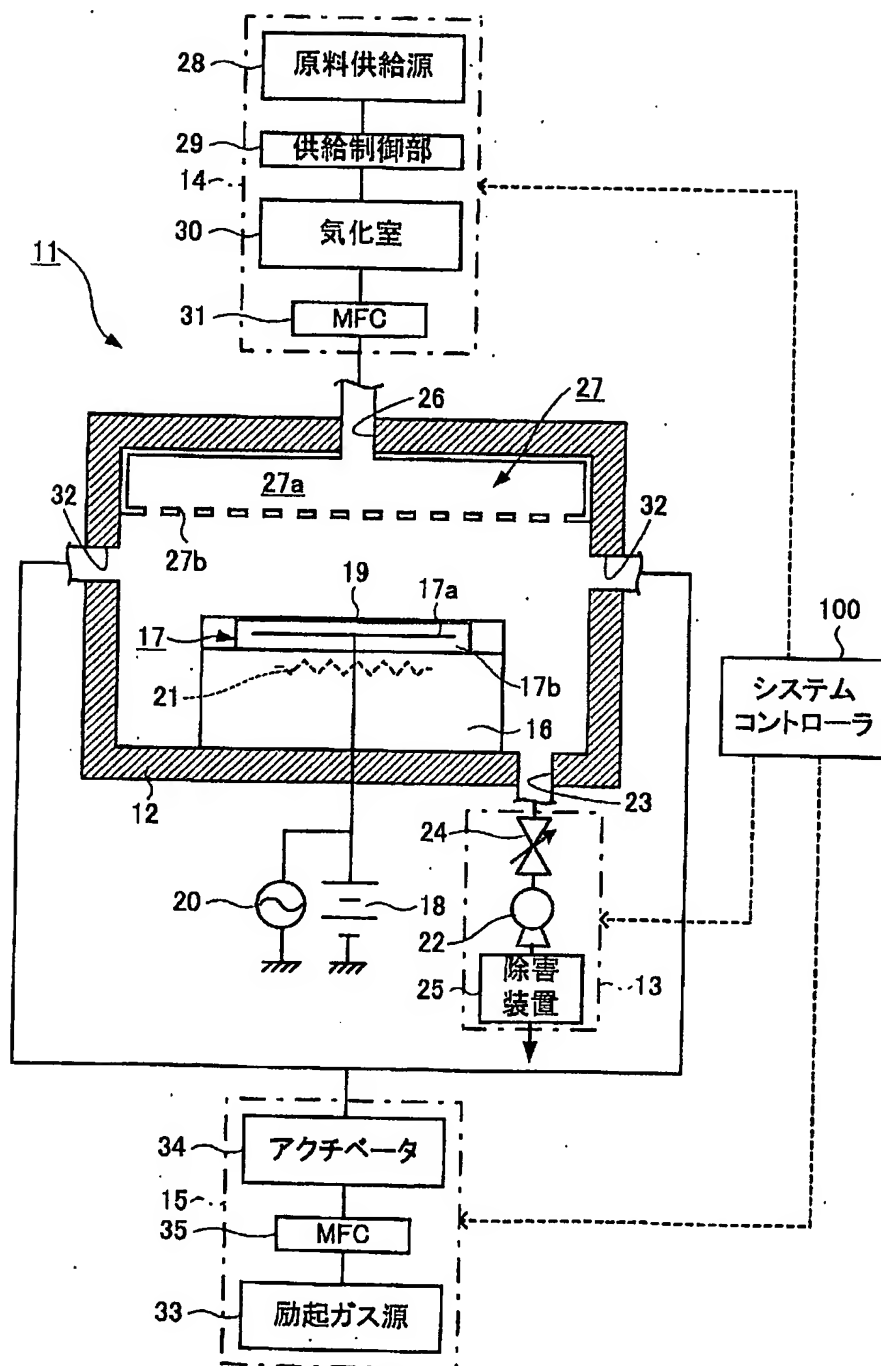


図1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08819

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/316, 21/31

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/312-21/318, 21/205, 21/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-223693 A (Sony Corp.), 26 August, 1997 (26.08.97), Column 6, line 21 to column 7, line 24 and column 17, lines 1 to 3; Fig. 1 (Family: none)	1-16
A	JP 7-115091 A (Sony Corp.), 02 May, 1995 (02.05.95), (Family: none)	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 November, 2002 (15.11.02)Date of mailing of the international search report  
26 November, 2002 (26.11.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01L21/316, 21/31

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> H01L21/312-21/318, 21/205, 21/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 9-223693 A (ソニー株式会社) 1997.08.26, 第6欄第21行-第7欄第24行及び第17欄第1行-第3行, 図1 (ファミリーなし)	1-16
A	J P 7-115091 A (ソニー株式会社) 1995.05.02, (ファミリーなし)	1-16

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.11.02

国際調査報告の発送日

26.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 永一

4R

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3469